

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001348666 A

(43) Date of publication of application: 18.12.01

(51) Int. Cl

C23C 16/44
H01L 21/205

(21) Application number: 2001117413

(71) Applicant: ASM MICROCHEMISTRY OY

(22) Date of filing: 16.04.01

(72) Inventor: LINDFORS SVEN

(30) Priority: 14.04.00 FI 2000 20000899

(54) METHOD AND APPARATUS FOR GROWING
THIN FILM ON SUBSTRATE

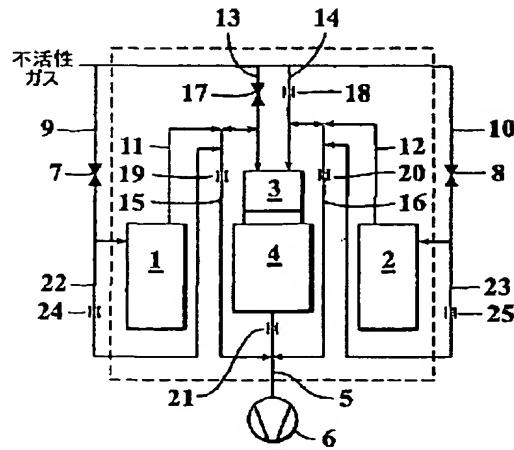
film.

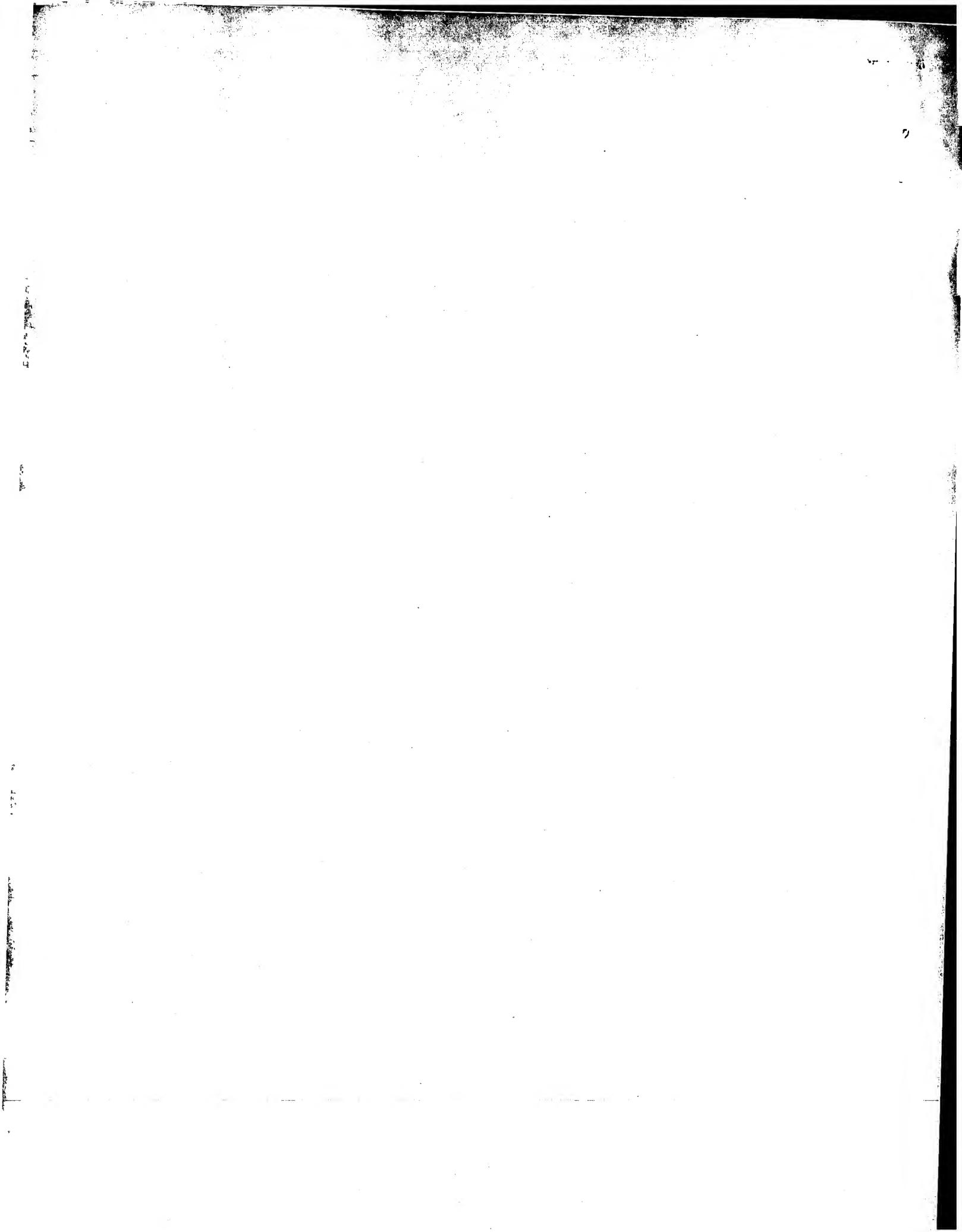
COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and an apparatus for growing a thin film on a substrate by an ALD process.

SOLUTION: The apparatus comprises a reaction chamber inside which a substrate can be deposited, a plurality of inlet channels communicating with the reaction chamber and suitable for feeding a vapor phase type reactant used in a thin film growing process into the reaction chamber, at least one outlet channel communicating with the reaction chamber and suitable for flowing out a reaction product and the reactant of the excessive quantity, and a preliminary reaction chamber disposed on the upstream side immediately close to the reaction chamber in which a solid product can be formed by the reaction of the reaction products of the continuous vapor phase pulse in the vapor phase with each other in the preliminary reaction chamber forming a first reaction zone, and the reaction chamber forming a second reaction zone can be actuated under the conduction for bringing about the ALD growth of the thin





(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-348666

(P2001-348666A)

(43)公開日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(51)Int.CI'
C 23 C 18/44
H 01 L 21/205

識別記号

F I
C 23 C 18/44
H 01 L 21/205

テ-モ-ト(参考)
A 4K030
5F045

審査請求 未請求 請求項の数22 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願2001-117413(P2001-117413)
(22)出願日 平成13年4月16日(2001.4.16)
(31)優先権主張番号 20000899
(32)優先日 平成12年4月14日(2000.4.14)
(33)優先権主張国 フィンランド(F I)

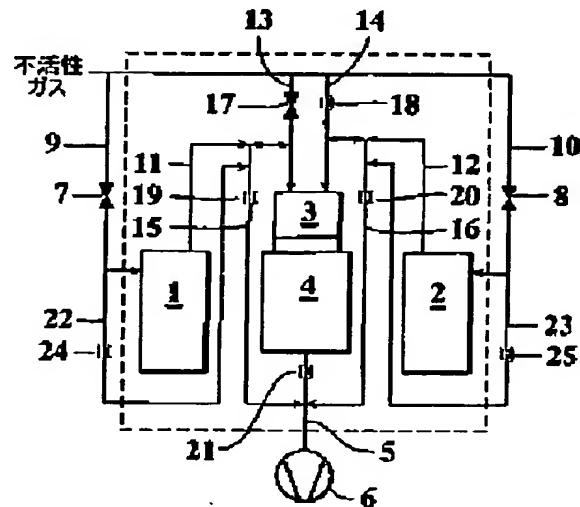
(71)出願人 500480089
エイエスエム マイクロケミストリ オー
ワ
フィンランド国 エフアイエヌ-02630
エスボ-, クトヤンティエ 2 ピー
(72)発明者 スヴェン リンドフォルス
フィンランド国 エフアイエヌ-02230
エスボ-, ヌオッタミエヘンティエ 8
(74)代理人 100064447
弁理士 関部 正夫 (外11名)
Fターム(参考) 4K030 AA03 AA14 BA46 C106 FA10
KA41 LA18
5F045 AA15 AB31 AC03 AF03 AP07
B804 CA09 DP01 EE19

(54)【発明の名称】 基板上に薄膜を成長させる方法および装置

(57)【要約】

【課題】 A L Dプロセスによって基板上に薄膜を成長させるための方法および装置を提供すること。

【解決手段】 この装置は、基板を内部に配置することができる反応チャンバと、反応チャンバに連絡する複数の入口チャネルであって、薄膜成長プロセスで使用される気相パルスの形の反応物を反応チャンバに送り込むのに適する入口チャネルと、反応チャンバに連絡する少なくとも1つの出口チャネルであって、反応スペースから、反応生成物および過剰な量の反応物を流出させるのに適する出口チャネルと、反応チャンバのすぐ近くの上流に配置された予備反応チャンバであって、第1の反応ゾーンを形成する予備反応チャンバでは連続気相パルスの反応物が気相で互いに反応して固体生成物を形成することができ、一方、第2の反応ゾーンを形成する反応チャンバが、薄膜のA L D成長をもたらす条件下で動作することができるものを備える。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を反応チャンバ内に配置し、該基板をALD法に従って複数の気相反応物の表面反応に供して薄膜を形成する、基板上に薄膜を成長させる方法において、

該気相反応物を、気相パルスの形で繰り返しつつ交互に、該反応チャンバに送り込む工程；および該気相反応物を基板の表面と反応させて基板の上に薄膜化合物を形成する工程からなり、

後続の気相パルスを反応チャンバへ送り込む前に、後続の気相パルスを前の気相パルスの残留成分と接触させ、後続の気相パルスの反応物と前の気相パルスの反応物との反応生成物を生じさせることを特徴とする方法。

【請求項2】 後続の気相パルスを、化学蒸着をもたらす条件下で前の気相パルスの残留成分と反応させる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 後続の気相パルスを、ALD法に資する条件下で動作する反応チャンバからなる第2の反応ゾーンの上流に配置された第1の反応ゾーン内で、前に送り込まれた気相パルスの残留成分と反応させる請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 第1の反応ゾーンが第2の反応ゾーンのすぐ近くに隣接して配置され、第1の反応ゾーンが第2の反応ゾーンと自由に連絡するように適合されている請求項3に記載の方法。

【請求項5】 反応物を、それ自体の供給源から別個の供給チャネルを介してそれぞれ別個に前記反応チャンバに送り込み、反応物の供給チャネルを反応チャンバの上流で相互接続して第1の反応ゾーンを画定するガススペース(gasspace)を形成し、第1の反応ゾーンでは、後続の気相パルスが反応チャンバに送り込まれる前に、後続の反応物パルスが気相で前の反応物パルスの後部部分(tail)と接触して反応生成物を形成する前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 第1の反応ゾーンを、固体生成物が形成されるように化学蒸着をもたらす条件下で操作する請求項3から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 前の反応物の残留物が消耗されるように、したがって前の反応物の残留物が後続の気相パルスと同時に反応チャンバに進入しないように固体生成物を形成するため、後続の反応パルスを前の反応物パルスの残留の流れと反応させる請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】 第1の反応ゾーンを第2の反応ゾーンと同じ温度で動作する請求項3から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】 反応生成物をALD成長薄膜から別個に除去する前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】 反応生成物を廃棄可能な基板上に付着させる請求項9に記載の方法。

2

【請求項11】 反応生成物を、第1の反応スペースを画定する装置の内壁上に形成させ、内壁を清浄にすることによって反応生成物を除去する請求項9に記載の方法。

【請求項12】 後続の気相パルスが反応チャンバに送り込まれる前に、後続の気相パルスに含まれる、前の気相パルスの残留成分濃度を1ppm未満に減少させる前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

10 【請求項13】 該残留成分と後続の気相パルスが接触する前に、第1の反応ゾーン内の前の気相パルスの残留成分濃度を1ppm未満に減少させる請求項3から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】 反応チャンバと、反応チャンバに自由に連絡するガス流チャネルとをバージすることによって、前の気相パルスの残留成分濃度を減少させる請求項13に記載の方法。

20 【請求項15】 反応チャンバを同時に排気しながら、反応チャンバおよびガス流チャネルに不活性ガスを送り込むことによってバージを行う請求項14に記載の方法。

【請求項16】 反応チャンバ内と、反応チャンバに自由に連絡するガス流チャネル内の圧力が、1~100ミリバールの範囲内にある前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】 基板をALD法による気相反応物の表面反応に交互に繰り返しつつして基板上に固体状態の薄膜を形成することによって、基板上に薄膜を成長させるための装置において、

基板を内部に配置することができる反応チャンバと、該反応チャンバに連絡する複数の流入チャネルであって、薄膜成長プロセスで使用される気相パルスの形の反応物を該反応チャンバに送り込むのに適する複数の流入チャネルと、

該反応チャンバに連絡する少なくとも1つの流出チャネルであって、該反応スペースからの反応生成物および過剰な量の反応物の流出に適する少なくとも1つの流出チャネルとからなる装置であって、反応チャンバのすぐ近くの上流に配置された予備反応チャンバであって、第1の反応ゾーンを形成する該予備反応チャンバでは、連続的な気相パルスの反応物が気相で互いに反応して固体生成物を形成することができるのに対し、第2の反応ゾーンを形成する該反応チャンバが、薄膜のALD成長をもたらす条件下で動作することができるものであることを特徴とする装置。

【請求項18】 第1の反応ゾーンが、CVDをもたらす条件下で動作することができる請求項17に記載の装置。

50 【請求項19】 第1の反応ゾーンが、表面にCVD成長による反応化合物を付着させることができる基板を含むことができるよう適合された請求項18に記載の装置。

置。

【請求項20】 第1の反応ゾーンが、反応チャンバの上流で気相反応物の別個の流入チャネルを相互接続するガススペースを備えている請求項17から19のいずれか一項に記載の装置。

【請求項21】 少なくとも1つの、好ましくは全てのガス流チャネルが、不活性ガスを反応チャンバに送り込むのに適している請求項17から19のいずれか一項に記載の装置。

【請求項22】 予備反応チャンバおよび反応チャンバが、反応物の気相パルスのガス流方向に直列に並べられた複数の基板を含むガススペースによって形成され、第1の基板が化学蒸着による薄膜成長に適する表面を形成する請求項17から21のいずれか一項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、薄膜の生成に関する。詳細には本発明は、基板上に薄膜を成長させる方法であって、基板を反応チャンバ内に配置し、この基板を、薄膜を形成するALD法に従って複数の気相反応物の表面反応に供する方法に関する。また本発明は、この方法を実施するための装置にも関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜は、真空蒸着堆積、分子線エピタキシャル成長(MBE)、およびその他同様の真空堆積技法、化学蒸着(CVD)の種々の変形例(低圧および有機金属CVDとプラズマ増速CVDとを含む)、または別法として原子層堆積、すなわち以下ALDと省略するが以前は原子層エピタキシまたは「ALE」とも呼ばれていたALDとして当技術分野で知られている交互の表面反応に基づいた。上述の堆積プロセスを使用して成長させている。ALDプロセス用の機器は、フィンランド、エスボーエのエイエスエムマイクロケミストリ

オーワイからALCVD TMという名称で提供されている。MBEプロセスおよびCVDプロセスでは、その他の変数に加え、流入する出発材料の温度も薄膜成長速度に影響を及ぼす。これらの方法を使用して製造された薄膜の表面平滑度を均一にするため、出発材料の温度および反応性は、基板の片面上で等しく保たなければならない。CVD法の場合と同様に、異なった種々の出発材料が基板表面に到達する前にこれらを互いに混合し合う場合、試薬同士の相互反応は常に、今にも起こり得る状態にある。この場合、ガス状反応物の送込みタイミングで既に微粒子が形成されることがある。一般にこのような微粒子は、付着された薄膜の品質に悪影響を及ぼす。しかし、例えば反応物を、基板のみを加熱する場合と同じくまたはそれよりも遅く加熱することによって、MBE反応器およびCVD反応器内で反応が早めに生じてしまうのを避けることができる。加熱以外にも、例えばプラズマやその他同様の活性化のための手段の助けを

借りて、所望の反応を開始することができる。

【0003】 MBEプロセスおよびCVDプロセスでの薄膜成長速度は、主として基板に衝突する出発材料の流入速度を制御することによって調整される。それに対してALDプロセスでの薄膜成長速度は、流入する出発材料の温度またはその他の性質によってではなく、基板表面の特性によって制御される。ALDプロセスでの唯一の前提条件とは、出発材料が、基板上で皮膜を成長させるのに十分な温度で提供されることである。

10 【0004】 ALD法は、例えばフィンランド(FI)特許第52,359号や第57,975号、ならびに米国特許第4,058,430号や第4,389,973号に記載されている。またFI特許第97,730号、第97,731号、および第100,409号には、この方法を実施するのに相応しいいくつかの装置構造も開示されている。薄膜付着用の機器については、刊行物Material Science Report 4 (7), 1989, p. 261、およびTyhjito teknika (英語表題: Vacuum Techniques)、ISBN 951-794-422-5, pp. 253~261にさかに記載されている。

20 【0005】 ALD法では、原子または分子が基板上を一錆し、したがってその原子または分子が基板表面に連続的に衝突するが、その結果、完全に飽和した分子層が基板上に形成される。したがって一般にALD法は、気相反応物を気相パルスの形で繰り返しつつ交互に反応チャンバに送り込むステップと、前記気相反応物を基板表面に反応させて、基板上に薄膜化合物を形成するステップとを含む。

30 【0006】 FI特許明細書第57,975号により知られている従来の技法によれば、飽和ステップの後には拡散障壁を形成する保護気体パルスが続き、基板から過剰な出発材料とガス状反応生成物が払拭される。異なる出発材料の連続的なパルスと、この連続的な出発材料のパルスを互いに分離しつつ拡散障壁を形成する保護気体パルスによれば、薄膜の成長は、種々の材料の表面化学特性によって制御された速度で行われる。このプロセスを機能させるには、動き続けているのが気体であろうと基板であろうと関係が無く、むしろ連続的な反応ステップの種々の出発材料が互いに分離されて、基板に交互に衝突するように配置することが重要である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上述の配置構成は、たとえいくらか信頼し得るものだとしても、いくつかの欠点がある。例えば実用的な反応器構造の配管の断面および形状は、例えば吸気マニホールドと基板とでは異なり、それによって拡散障壁の厚さおよび形状が制御しにくくなり、出発材料は互いに接触した状態で次に持ち越される可能性がある。また拡散壁は、気相反応物を基板に送り込むノズル内で、またはガス混合機内で、または

5
その他の配管の不連続点で破壊される可能性がある。流入するガスの層流状態も、配管の急な曲がりによって乱される。

【0008】流動システム内の出発材料の混合は、ガスのボリュームを互いに離して保つだけでは防ぐことができず、その理由は、出発材料パルスからの分子が装置の壁に付着し、またはその不連続性も原因となって混合が生じ、その分子が連続的な出発材料のパルスの分子に接近する可能性があるからである。

【0009】上記問題の解決策として、本発明者は以前ALDプロセスおよび装置を設計したが、これは、各出発材料のパルスが、他のパルスから切り離された装置の配管および反応スペース内に個々に送り込まれるものである(米国特許第6,015,590号)。その発明によれば、反応スペースのガスボリュームは本質的に完全に2種の連続気相パルス間にバージされるが、これはバージ効率が少なくとも9.9%であることを意味し、9.9.9%であることが有利である。反応するガスの全て、実際には気相反応物が充填されたガスボリューム全体が、反応チャンバから連続パルス間でバージされる。このため、種々の出発材料の反応物パルスは互いに分離したままであり、したがって反応物の混合を生じさせないことができる。

【0010】上述のプロセスはじつに効率的である。しかし、混合の問題に対処する代替の解決策が依然として必要である。これは、バージ/排気プロセスを利用できない状況、あるいは、次のパルスを反応チャンバに送り込む前のパルスの残渣濃度をさらに低下させることができるときに用いるものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の一目的は、ALDプロセスでの気相反応物残渣濃度を低下させる、新規な方法を提供することである。

【0012】本発明の別の方法は、そのようなプロセスを実施するための新規な装置を提供することである。

【0013】既知のプロセスおよび装置に勝るこれらおよびその他の目的とその利点は、以下の明細書から明らかにされるものであり、以下に記述しあつ請求の範囲に記載されている発明によって実現される。

【0014】一般に本発明は、前記残渣を、反応チャンバ内に配置された基板上での薄膜のALD成長を妨げない反応生成物に変換するために、前の気相パルスの残留化合物を化学反応させるという着想に基づいている。詳細には本発明は、反応機器から別個に除去することができる固体反応生成物を生成することを目的とする。後続の気相パルスの反応物分子の一部を極性にして、前の気相パルスの残渣濃度を化学的に激減させるのに使用することが好ましい。したがって本発明によれば、後続の気相パルスと前の気相パルスの残渣成分が接触し、その結果、後続の気相パルスを反応チャンバに送り込む前

に、後続の気相パルスの反応物と前の気相パルスの反応物との反応生成物が形成されるようとする。

【0015】本発明による装置は、反応チャンバのすぐ近くの上流に予備反応ゾーンを備えており、このゾーンでは、連続気相パルスの反応物が気相中で互いに反応して固体生成物を形成することができる。予備反応ゾーンは、後続の気相パルス間で反応生成物のCVD成長をもたらす条件下で動作することが好ましく、一方、第2の反応ゾーンを形成する前記反応チャンバは、薄膜のALD成長をもたらす条件下で動作する。

【0016】より詳細には、本発明による方法は、請求項1の特徴部分に明示される亭項を特徴とする。本発明による装置は、請求項17の特徴部分に明示される亭項を特徴とする。

【0017】本発明により、多くの利点が得られる。したがって本発明のプロセスは、不均一な薄膜成長を引き起こす可能性のある、前の反応物パルスの残渣を著しく減少させ、または実用的な目的でこの残渣をなお完全に排除する、効率的で簡単な方法を提供する。前記残渣を無くすために予備反応スペースを使用すると、前駆物質の残渣が化学的にバージされるので、皮膜の均一性が改善される。これは、枚葉式反応器(single wafer reactor)の場合に特に重要である。予備反応スペースにより、反応器の設計の複雑さが低減し、したがって設計および組立てにかかるコストも減少する。本発明は、バージガスをパルス状態で送り出す間、この機器のデッドエンドおよび同様の部分からの前のガス残渣の流れがある状態を取り扱うのに特に適している。本発明により、連続前駆物質パルス間の時間間隔(すなわちバージ時間)を短縮することが可能である。

【0018】
【発明の実施の形態】本発明は、基板上に薄膜を成長させる方法を提供し、この方法では基板が反応チャンバ内に配置され、ALD法に従って複数の気相反応物の表面反応と前記基板を供する結果、薄膜が形成される。この方法は、後続の気相パルスを前の気相パルスの残渣成分に接触させることを含み、その結果、反応チャンバに後続の気相パルスを送り込む前に、後続の気相パルスの反応物と、前の気相パルスの反応物との反応生成物が形成される。後続の気相パルスは、化学蒸着をもたらす条件下で前の気相パルスの残渣成分と反応して、固体生成物を生成することが好ましい。

【0019】本発明において、「ALD成長をもたらす条件」という表現は、広く使用される圧力の下、反応物の蒸発温度からこの蒸発した反応物の分解温度までの範囲で、各気相反応物パルスが別個に基板表面と反応する条件を指す。

【0020】「CVD成長をもたらす条件」とは、少なくとも2種の反応物がガススペース内に同時に存在し、表面に付着される固体反応生成物が形成されるように、

7 気相内で互いに反応することができる条件である。

【0021】本明細書では、「基板表面」は、反応チャンバに流れ込む気相反応物が最初に衝突する基板上面を指すのに使用される。実際に、薄膜成長プロセスの第1のサイクル中の前記表面は、例えばガラスなどの基板の表面によって構成され、第2のサイクル中の表面は、反応物間の反応によって堆積されかつ基板に付着する固相反応生成物などを含む層によって構成される。

【0022】「基板」は、その上に薄膜を成長させる任意の材料である。通常この基板には、変形することなく反応温度に耐えることができる材料の平坦なシートまたはプレートが含まれる。この平坦な基板は任意の形状でよく、通常は長方形または円形である。従来、長方形のガラス基板上にエレクトロルミネッセンス(EL)薄膜ディスプレイユニットを成長させるためにALDが利用されている。最近、ALDは、円形のシリコンウェーハ上に薄膜を成長させるためにも利用できることが実証された。その上に薄膜を成長させる実際の基板の他、本発明の好みの実施形態によれば、別個の基板を予備反応スペース内に配置して、気相の反応物パルス間での反応によって形成された固体生成物を堆積させることができくなる。この基板は廃棄されるが、実際の基板と同じ材料でよく、同じ材料であることが好みである。

【0023】本発明において「不活性」ガスという用語は、反応スペースに進入し、かつ反応物および基板にそれぞれ関係する望ましくない反応を妨げることが可能なガスを指すのに使用される。本発明による方法では、不活性ガスは、反応物の気相パルスのキャリアガスとしても使用されることが有利である。この方法での使用に適する不活性ガスについて、窒素ガスや希ガス、例えばアルゴンなどの不活性ガスを挙げることができる。不活性ガスは、望ましくない反応(例えば酸化反応)が基板表面で生じないように働く水素ガスなど、本質的に反応性のあるガスでもよい。

【0024】本発明において、「反応物」という用語は、基板表面と反応することができる蒸発可能な材料を指す。ALD法では、2種の異なる群に属する反応物が従来より使用されている。反応物は固体、液体、または気体でよい。「金属反応物」という用語は、元素金属でもよい金属化合物に使用される。適切な金属反応物は、例えば塩化物や臭化物を含む金属のハロゲン化物と、*thd*錯体化合物などの有機金属化合物である。金属反応物の例として、Zn、ZnCl₂、TiCl₄、Ca(*thd*)₂、(CH₃)₂Al、およびCa₂Mgを挙げることができる。「非金属反応物」という用語は、金属化合物と反応することができる化合物および元素に使用される。この後者の群、すなわち非金属化合物は、水、硫黄、硫化水素、およびアンモニアで代表されることが適切である。「前駆物質」という用語は、「反応物」と同じ意味で使用される。

【0025】特に好みの実施形態によれば、本発明の装置は、下記で「第1の反応ゾーン」とも呼ばれる予備反応ゾーンであって、下記で「第2の反応ゾーン」とも呼ばれる実際のALD反応器の上流にあるゾーンを備える。第1の反応ゾーンでは、後続の気相パルスが、前の気相パルスの残留成分と反応する。第1の反応ゾーンは、特に第2の反応ゾーンのすぐ近くに隣接して配置され、かつ第2の反応ゾーンと自由に連絡するように造りられる。実際、反応チャンバの反応スペース/ガススペースの一部にすることができる。したがってこの実施形態では、気相パルスが第1の実際の基板表面と交互に接触する前にどのような反応物パルスの混合も行われるよう、反応チャンバ内には第1および第2の反応ゾーンがかかるがわる配置される。

【0026】反応物は、それ自体の供給源から別々の供給チャネルを経て、前記反応チャンバ内にそれぞれ別々に送り込まれる。予備反応ゾーンは、ガススペースを形成するために反応チャンバの上流でこれらの供給チャネルを相互接続することによって形成することができ、後続の反応物パルスは前の反応物パルスの気相残渣と接触して、後続の気相パルスが反応チャンバに送り込まれる前に反応生成物を形成することになる。この残渣は、反応物から生じる未反応の前駆物質残渣および不純物と、キャリアガス中に含有されまたは配管(例えばガスケットやパッキン)由来の不純物を含有する可能性がある。残渣成分は、他の反応物を使用する別の薄膜プロセスの、前の気相パルスの残渣からも生じる可能性がある。

【0027】反応によって、前の反応物の残渣は化学的に消耗され、したがってこの残渣は、後続の気相パルスと同時に反応チャンバ内に入らないようになる。

【0028】第1の反応ゾーンは、実際の薄膜生成物から別個に引き出すことができる反応生成物の形成を生じさせる、任意の条件での動作が可能である。しかし予備反応ゾーンは、第2の反応ゾーンと同じ温度で動作することが好みである。

【0029】特に好みの実施形態によれば、後続の気相パルスに含まれる前の気相パルスの残留成分濃度は、後続の気相パルスが反応チャンバに送り込まれる前に1ppm未満に減少させる。本発明のプロセスは、米国特許第6,015,590号のプロセスと組み合せることができる。このため、従来のプロセスを用い、反応チャンバと、この反応チャンバと自由に連絡するガス流チャネルとをバージすることによって、前の気相パルスの残留成分濃度が低下する。バージステップは、反応チャンバの排気を行うと同時に不活性ガスを反応チャンバおよびガス流チャネルに送り込むことによって実行することができる。このように、第1の反応ゾーン内の、前の気相パルスの残留成分濃度は、前記残留成分と後続の気相パルスとを接触させる前に、まず1ppm未満に減少させることができる。

【0030】まとめると、本発明のプロセスは、ALDによって基板上に薄膜を成長させるための装置において、基板を内部に配置することができる反応チャンバーと、前記反応チャンバーに連絡する複数の入口チャネルであって、薄膜成長プロセスで使用される気相パルスの形の反応物を前記反応チャンバーに送り込むのに適する入口チャネルと、前記反応チャンバーに連絡する少なくとも1つの出口チャネルであって、前記反応スペースから、反応生成物および過剰な量の反応物を流出させるのに適する出口チャネルと、反応チャンバーのすぐ近くの上流に配置された予備反応チャンバーであって、第1の反応ゾーンを形成する前記予備反応チャンバーでは連続気相パルスの反応物が気相で互いに反応して固体生成物を形成することができ、一方、第2の反応ゾーンを形成する前記反応チャンバーが、薄膜のALD成長をもたらす条件下で動作することができるものである予備反応チャンバーと、の組合せを備える装置で実施することが好ましい。

【0031】少なくとも1つ、好ましくは全てのガス流チャネルは、不活性ガスを反応チャンバーに送り込むのに適している。

【0032】以下の例にも示される特に好ましい実施形態によれば、予備反応チャンバーおよび反応チャンバーは、反応物の気相パルスのガス流方向に直列に並んだ複数の基板を含むガススペースによって形成され、第1の基板が、化学気相反応による薄膜の形成に適する表面を形成する。

【0033】反応器内にこのように基板を直列に配置すると、流路は、直列に接続されて垂直に積み重ねられた反応スペースによって作り上げられる。この配置により、システム内のガス流が制限される主な点は、基板で覆われる流路になり、その結果、基板上のガス流がより均質化される。より高いウェーハの処理量/生産量と、より良好な薄膜の均一性も実現される。

【0034】次に図1に示す実施形態を見ると、この例示的な実施形態の装置は、行号1および2がそれぞれ付された反応物AおよびBの2つの供給源と、予備反応スペース3と、反応チャンバー4を備えていることがわかる。反応チャンバーの出口管5にはフローレストリクタ21が設けられ、排気ポンプ6に接続されている。窒素などの不活性ガスを、反応物パルス用のキャリアガスとして使用し、かつ反応物ガスパルス間で予備反応スペースおよび反応チャンバーをバージするために使用する。弁7、8を、不活性ガス供給源と反応物供給源1、2の間に配置された導管9、10に取り付ける。

【0035】さらに反応物供給源1、2のそれぞれは、導管11および12によってそれぞれ予備反応スペース3に接続されており、この導管は予備反応スペース3の前の点で不活性ガスの供給ライン13、14に接合されている。導管11および12は共に、開いた導管15、16を介して反応チャンバーの出口管5に接続されている。

【0036】導管11および12には、反応物供給源と導管15、16の接続点との間の点でフィルタが組み込まれている。

【0037】供給ライン13、14には弁17、18が設けられ、導管15、16にはフローレストリクタ19、20が設けられ、反応物をパルス状で送り出す間、反応ガス流をバイパスライン管15、16ではなく予備反応スペースおよび反応チャンバーに向けるようになる。

【0038】キャリアガス導管9、10は共に、バイパス導管(「第4の」導管)22、23によってドレイン管15、16に接続されており、この導管22、23は、フローレストリクタ19、20の上方で配水管に接続されている。流れはキャビラ24、25で制限される。

【0039】破線で示すように、反応物供給源1、2、予備反応スペース3、および反応チャンバー4と、これらを相互接続する導管は、温度が反応物の蒸発温度と同じであるかまたはそれ以上である高温ゾーンを画定する

【0040】(すなわち「高温ゾーン」)。前駆物質により、その温度は典型的には25～500°Cの範囲であり、特に約50～450°Cの範囲である。反応チャンバーと、この反応チャンバーに自由に連絡するガス流チャネル内の圧力は、大気圧と同様にことができるが、減圧下で動作させることができが好ましく、特に1～100ミリバールの範囲の圧力が好ましい。

【0041】この装置は以下のように動作する。不活性ガス供給源からは一定のガス流がある。弁7を開くとき、供給ライン13および14を弁17および18で閉じる。したがって不活性ガスは反応物供給源内(または反応物材料にじかに接觸しているガススペース内)を流れれる。したがって反応物供給源1からは、前駆物質Aを含むキャリアガスが予備反応スペース3および反応チャンバー4へと流れれる。また、不活性ガスは導管22内にも流れれる。したがって導管15に導入された不活性ガスは、前駆物質蒸気がドレイン管に流れれるのを妨げるバリアを形成することになる。弁7が閉じてライン13が開くと、ガスライン13からライン13と導管15の間のガスライン11の一部を通る、反対方向に流れ不活性ガスがあるので、反応物ガスライン11内には気相バリアが形成される。反応スペースは、ライン13を介して供給された不活性ガスでフラッシュされる。

【0042】フラッシュ後、システムガスチャネル面、特にガスライン13の面および予備反応スペース内に、弱く結合した前駆物質Aの残留残渣(residual tarry)が残ったままになる。弁8を開いて供給ライン13および14を閉じると、前駆物質Bは予備反応スペース3に流れ込み、前駆物質Bが反応チャンバー4に引き続き流れれる前に、前駆物質Aの残留物を予備反応スペースの面に結合する。したがって、前駆物質残渣が化

学的にバージされる。反応物AおよびBが予備反応スペース内で接触すると、CVD成長が生じることになる。予備反応スペース3の固体反応生成物は、反応チャンバ4内でALD成長薄膜から別個に除去される。特に好ましい実施形態によれば、反応生成物は、廃棄可能な基板上に付着される。しかし反応生成物は、予備反応スペースを固定する装置の内壁上にも形成される可能性があり、その反応生成物は、壁を清浄にし、または洗浄することによって除去される。

【0042】さらに反応物供給源1、2のそれぞれは、導管11および12によって予備反応スペース3にそれぞれ接続されており、これらの導管は予備反応スペース3の前の点で不活性ガスの供給ライン13、14に接合する。導管11および12は共に、開いた導管15、16を介して反応チャンバの出口管に接続する。

【0043】供給ライン13、14には弁17、18が設けられ、導管15、16にはフローレストリクタ19、20が設けられて、反応物をパルス状にして送り出す間、反応物ガス流を、バイパス導管15、16にではなく予備反応スペースおよび反応チャンバに向ける。

【0044】破線で示すように、反応物供給源1、2と、予備反応スペース3および反応チャンバ4と、これらを相互接続する導管は、温度が反応物の蒸発温度と同じかまたはそれ以上である高温ゾーンを固定する（すなわち「高温ゾーン」）。前駆物質に応じ、その温度は典型的には25～500°Cの範囲であり、特に約50～450°Cの範囲である。反応チャンバおよびこの反応チャンバに自由に連絡するガス流チャネル内の圧力は大気圧と同様にすることができるが、減圧下で動作させることができ、特に1～100ミリバールの範囲の圧力である。

【0045】この装置は以下のように動作する。不活性ガス供給源からは一定のガス流がある。弁7を開くとき、供給ライン13および14を弁17および18で閉じる。したがって不活性ガスは反応物供給源内（または反応物材料にじかに接触しているガススペース内）を流れる。したがって反応物供給源1からは、前駆物質Aを含むキャリアガスが予備反応スペース3および反応チャンバ4へと流れる。弁7が閉じてライン13が開くと、ガスライン13からライン13と導管15との間のガスライン11の一部を通る、反対方向に流れる不活性ガスがあるので、反応物ガスライン11内には気相バリアが形成される。反応スペースは、ライン13を介して供給された不活性ガスでフラッシュされる。

【0046】フラッシュ後、システムガスチャネル面、特にガスライン13の面および予備反応スペース内に、弱く結合した前駆物質Aの残留残渣が残ったままになる。弁8を開いて供給ライン13および14を閉じると、前駆物質Bは予備反応スペース3に流れ込み、前駆物質Bが反応チャンバ4に引き続き流れる前に、前駆物

質Aの残留物を予備反応スペースの面に結合する。したがって、前駆物質残渣が化学的にバージされる。反応物AおよびBが予備反応スペース内で接触すると、CVD成長が生じることになる。予備反応スペース3の固体反応生成物は、反応チャンバ4内でALD成長薄膜から別個に除去される。特に好ましい実施形態によれば、反応生成物は、廃棄可能な基板上に付着される。しかし反応生成物は、予備反応スペースを固定する装置の内壁上にも形成される可能性があり、その反応生成物は、壁を清浄にし、または洗浄することによって除去される。

【0047】

【実施例】図2に示す構造を有する反応スペース内のガラス基板上に、TiCl₄およびH₂OからTiO₂膜を成長させた。反応スペースは、複数の反応チャンバ部品または要素2～27が積み重ねられ、またはより正確にはそれらが互いに隣接して取り付けられたものからなる反応器プロックに形成されている。ガス流チャネル21を備えていた。反応チャンバ部品は、本発明の場合と同様に、金属または石英から製造することができる。ガ

ラス基板28～38は、隣接する反応器部品同士の間に形成された凹部に配置した。各凹部では、2枚の基板が互いに向かい合い、中央開口の両側に1枚ずつ配置されている。基板対は、ガス流が接触する面を凹部に形成し、その面上に薄膜を形成した。基板28～37の5対を直列に並べて配置してカスケードを形成した。反応物パルスを2つの別個のガス流チャネル38、39から反応スペースに送り込んだ。反応物の1つであるガス流を、図中に描かれた矢印線で示す。

【0048】第1のガラス基板対28、29の前部には、薄膜成長が不均一な領域があった。反応物が反対側から送り込まれるとき、反応物パルス間でガスチャネル38、39および拡張チャンバ40をバージすることによって、過剰な材料のはとんどが飛び去られるが、それでも前のパルスの残渣が残ったままであった。その結果、第1の基板対には化学蒸着による薄膜形成が生じる（両方の反応物は、同時に気相として利用可能である）。したがって反応物は気相で互いに反応し、固体生成物が基板上に、特に基板の前端部に付着した。これらの基板は、成長プロセス反応後に廃棄した。第1のガラス対では不安定な成長が行われたに対し、続くガラス対では全くの前駆部から均一なものになった。

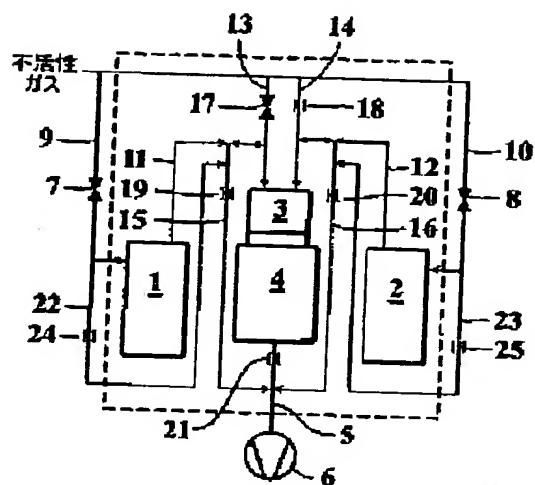
【0049】基板を直列に配列する別の利点とは、流れが非常に均質になったことである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるプロセスの主な構成であって、2つの反応物供給源と、予備反応スペースと、反応チャンバを備える構成を示す図である。

【図2】本発明の好ましい実施形態を示す側断面図である。

[図1]



[図2]

